

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/064402 A1

(51) 国際特許分類: G03F 7/004, 7/029, 7/00, 7/033

衆郡千代田町大字昭和 1 番地 コダックポリクローム
グラフィックス株式会社 群馬工場内 Gunma (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019112

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒
1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo
(JP).

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 21 日 (21.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2003-431478
2003 年 12 月 25 日 (25.12.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コダッ
クポリクロームグラフィックス株式会社 (KODAK
POLYCHROME GRAPHICS JAPAN LTD.) [JP/JP]; 〒
1010062 東京都千代田区神田駿河台二丁目九番 Tokyo
(JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 浩 司
(HAYASHI, Koji) [JP/JP]; 〒3700723 群馬県邑楽郡千
代田町大字昭和 1 番地 コダックポリクロームグラ
フィックス株式会社 群馬工場内 Gunma (JP). 櫻井 榮
男 (SAKURAI, Hideo) [JP/JP]; 〒3700723 群馬県邑楽
郡千代田町大字昭和 1 番地 コダックポリクロームグ
ラフィックス株式会社 群馬工場内 Gunma (JP). 早川
英次 (HAYAKAWA, Eiji) [JP/JP]; 〒3700723 群馬県邑

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NEGATIVE PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND NEGATIVE PHOTSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINT-
ING PLATE

(54) 発明の名称: ネガ型感光性組成物およびネガ型感光性平版印刷版

(57) Abstract: A negative photosensitive composition which comprises (A) an infrared ray absorber, (B) an organic boron com-
pound exhibiting the function as a polymerization initiator by the combination with the infrared ray absorber (A), (C) an onium salt,
and (D) a compound having a polymerizable unsaturated group. The use of the above negative photosensitive composition allows
the preparation of a negative photosensitive composition which can be cured by an infrared ray, is less susceptible to the inhibition of
polymerization due to oxygen in the radical polymerization thereof, and is excellent in storage stability, and also allows the produc-
tion of a negative photosensitive lithographic printing plate which can directly form an image without preheating by the irradiation
of an infrared ray from a solid laser or a semiconductor laser based on a digital signal, exhibits high sensitivity and is excellent in
the resistance to printing and in storage stability.

(57) 要約: 本発明は (A) 赤外線吸収剤と、(B) (A) 赤外線吸収剤と併用することで重合開始剤としての機
能を発現する有機ボウ素化合物と、(C) オニウム塩と、(D) 重合性の不飽和基を有する化合物とを含有するネ
ガ型感光性組成物に関する。本発明のネガ型感光性組成物を用いて、赤外線によって硬化可能であり、ラジカル
重合時に酸素によって重合阻害が起こりにくく、かつ保存安定性に優れるネガ型感光性組成物、および、デジタル
信号に基づいて固体レーザーまたは半導体レーザーから赤外線を照射することによりプレヒートなしで直接画像を
形成でき、感度が高く、耐刷性、保存安定性に優れるネガ型感光性平版印刷版を提供する。

WO 2005/064402 A1

明 細 書

ネガ型感光性組成物およびネガ型感光性平版印刷版

技術分野

[0001] 本願は、2003年12月25日に出願された特願2003-431478号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

[0002] 本発明は、ネガ型感光性組成物およびオフセット印刷分野で使用されるネガ型感光性平版印刷版に関し、特に、デジタル信号に基づいて固体レーザーまたは半導体レーザーから赤外線を照射することにより直接画像を形成できる、いわゆるコンピューター・トゥ・プレート(CTP)版として用いられるネガ型感光性平版印刷版、およびこのような平版印刷版の感光層に好適に用いられるネガ型感光性組成物に関する。

背景技術

[0003] 近年、コンピュータ画像処理技術の進歩に伴い、デジタル信号に対応した光照射により直接感光層に画像を書き込む方法が開発されている。この方法を平版印刷版に利用し、銀塩マスクフィルムへの出力を行わずに、直接、感光性平版印刷版に画像を形成するコンピューター・トゥ・プレート(CTP)システムが注目されている。光照射の光源として、近赤外線または赤外線領域に最大強度を有する高出力レーザーを用いるCTPシステムは、短時間の露光で高解像度の画像が得られること、そのシステムに用いる感光性平版印刷版が明室での取り扱いが可能であること、などの利点を有している。特に、波長760nm〜1200nmの赤外線を放射する固体レーザーおよび半導体レーザーは、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになってきている。

[0004] このような固体レーザーまたは半導体レーザーを用いて画像を形成することが可能なネガ型感光性平版印刷版としては、アルカリ可溶性樹脂(ノボラック樹脂等)、酸により架橋反応を起こす化合物(レゾール樹脂等の酸架橋剤)、熱により酸を発生する化合物(酸発生剤)、および光熱変換剤(染料、顔料等の赤外線吸収剤)を含むネガ型感光性組成物からなる感光層を有するものが、特開平7-20629号公報(特許文献1)に提案されている。

[0005] このネガ型感光性平版印刷版においては、以下のようにしてネガ型の画像が形成されるとされている。まず、固体レーザーまたは半導体レーザーから感光層に赤外線を照射すると、感光層中の光熱変換剤によって赤外線が熱に変換される。この熱により酸発生剤から酸が発生する。次いで、現像前のプレヒート(加熱)を行うと、酸の触媒作用により酸架橋剤がアルカリ可溶性樹脂と、または酸架橋剤同士が架橋反応を起こすことにより、赤外線に露光された感光層がアルカリ現像液に不溶化する。これにより、画像部が形成される。しかしながら、このネガ型感光性平版印刷版では、現像前にプレヒートを行う必要があり、プレヒートの必要のないネガ型感光性平版印刷版が望まれていた。

[0006] 固体レーザーまたは半導体レーザーを用いて画像を形成することができ、かつプレヒートが不要なネガ型感光性平版印刷版としては、赤外線吸収剤、オニウム塩、ラジカル重合性化合物、およびバインダー樹脂を含むネガ型感光性組成物からなる感光層を有するものが、特開2001-125260号公報(特許文献2)に提案されている。

[0007] このネガ型感光性平版印刷版においては、オニウム塩がラジカル重合の開始剤として機能する。したがって、赤外線を照射すると、ラジカル重合性化合物のラジカル重合が進行して、感光層が硬化することにより、赤外線に露光された感光層が現像液に不溶化する。これにより、画像部が形成される。しかしながら、このネガ型感光性平版印刷版は、ラジカル重合時に空気中の酸素によって重合阻害が起こるので、感度が低く、また、形成された画像部の強度が不十分であるため、耐刷性に劣るという問題があった。また、このネガ型感光性平版印刷版は、製造時から時間がたつにつれて感度の低下が見られ、保存安定性が悪いという問題もあった。

特許文献1:特開平7-20629号公報

特許文献2:特開2001-125260号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] よって、本発明の目的は、赤外線によって硬化可能であり、ラジカル重合時に酸素によって重合阻害が起こりにくく、かつ保存安定性に優れるネガ型感光性組成物、および、デジタル信号に基づいて固体レーザーまたは半導体レーザーから赤外線を照

射することによりプレヒートなしで直接画像を形成でき、感度が高く、耐刷性、保存安定性に優れるネガ型感光性平版印刷版を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] すなわち、本発明のネガ型感光性組成物は、(A)赤外線吸収剤と、(B)(A)赤外線吸収剤と併用することで重合開始剤としての機能を発現する有機ホウ素化合物と、(C)オニウム塩と、(D)重合性の不飽和基を有する化合物とを含有することを特徴とするものである。

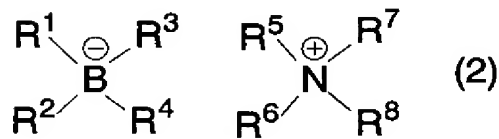
[0010] ここで、前記(A)赤外線吸収剤は、下記式(1)：



(式中、 D^+ は近赤外線領域に吸収を持つ陽イオン色素を示し、 A^- はアニオンを示す)で表される近赤外線吸収性陽イオン染料であることが望ましい。

[0011] また、前記(B)有機ホウ素化合物は、下記式(2)：

[化1]



(式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立してアルキル基、アリール基、アルカリール基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式基、または飽和もしくは不飽和複素環式基を示し、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも1つは炭素数1〜8個のアルキル基であり、

R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基、アリル基、アルカリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式基、または飽和もしくは不飽和複素環式基を示す)

で表される4級ホウ素アニオンのアンモニウム塩であることが望ましい。

[0012] また、前記(C)オニウム塩は、(1)分子中に S^+ を有するオニウム塩と、分子中に I^+ を有するオニウム塩とを組み合わせたものが望ましい。

- [0013] 前記(C)オニウム塩として、1分子中に2種以上のオニウムイオン原子を有するオニウム塩もまた望ましい。この場合、前記オニウムイオン原子は、 S^+ および I^+ であることがより望ましい。
- [0014] 前記(C)オニウム塩として、置換基を有する芳香環を有するものもまた望ましい。
- [0015] また、本発明のネガ型感光性組成物は、さらに、(E)バインダー樹脂を含有することが望ましい。前記(E)バインダー樹脂は、アルカリ可溶性樹脂、若しくは、芳香族カルボキシル基を有する重合体からなることが望ましい。
- [0016] 本発明のネガ型感光性平版印刷版は、支持体と、支持体上に設けられた、本発明のネガ型感光性組成物を含む感光層とを有することを特徴とする。

発明の効果

- [0017] 本発明のネガ型感光性組成物は、(A)赤外線吸収剤と、(B) (A)赤外線吸収剤と併用することで重合開始剤としての機能を発現する有機ホウ素化合物と、(C)オニウム塩と、(D)重合性の不飽和基を有する化合物とを含有するものであるので、赤外線によって硬化可能であり、ラジカル重合時に酸素によって重合阻害が起こりにくく、かつ保存安定性に優れる。
- [0018] また、本発明のネガ型感光性平版印刷版は、支持体と、支持体上に設けられた、本発明のネガ型感光性組成物を含む感光層とを有するものであるので、デジタル信号に基づいて固体レーザーまたは半導体レーザーから赤外線を照射することによりプレヒートなしで直接画像を形成でき、感度が高く、耐刷性、保存安定性に優れる。

発明を実施するための最良の形態

- [0019] 以下、本発明を具体的に説明する。

[0020] < (A) 赤外線吸収剤 >

本発明における(A)赤外線吸収剤とは、最大吸収波長が近赤外線から赤外線領域にある物質、具体的には最大吸収波長が760nm〜1200nmの領域にある物質である。このような物質としては、例えば、種々の顔料または染料が挙げられる。

- [0021] 本発明で使用される顔料としては、市販の顔料、および、カラーインデックス便覧「最新顔料便覧日本顔料技術協会編、1977年刊」、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)等に記載されている顔

料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、その他ポリマー結合色素等が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染め付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が利用できる。

[0022] これらの中でも、特に、近赤外線から赤外線領域の光を効率よく吸収し、しかも経済的に優れた物質として、カーボンブラックが好ましく用いられる。また、このようなカーボンブラックとしては、種々の官能基を有する分散性のよいグラフト化カーボンブラックが市販されており、例えば、「カーボンブラック便覧第3版」(カーボンブラック協会編、1995年)の167ページ、「カーボンブラックの特性と最適配合及び利用技術」(技術情報協会、1997年)の111ページ等に記載されているものが挙げられ、いずれも本発明に好適に使用される。

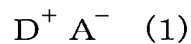
[0023] これらの顔料は表面処理をせずに用いてもよく、また公知の表面処理を施して用いてもよい。公知の表面処理方法としては、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等の反応性物質を顔料表面に結合させる方法などが挙げられる。これらの表面処理方法については、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載されている。本発明で使用される顔料の粒径は、0.01〜15マイクロメートルの範囲にあることが好ましく、0.01〜5マイクロメートルの範囲にあることがさらに好ましい。

[0024] 本発明で使用される染料としては、公知慣用のものが使用でき、例えば、「染料便覧」(有機合成化学協会編、昭和45年刊)、「色材工学ハンドブック」(色材協会編、朝倉書店、1989年刊)、「工業用色素の技術と市場」(シーエムシー、1983年刊)、「化学便覧応用化学編」(日本化学会編、丸善書店、1986年刊)に記載されているものが挙げられる。より具体的には、アゾ染料、金属鎖塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチ

ン染料、シアニン染料、インジゴ染料、キノリン染料、ニトロ系染料、キサンテン系染料、チアジン系染料、アジン染料、オキサジン染料等の染料が挙げられる。

[0025] また、近赤外線または赤外線を効率よく吸収する染料としては、例えば、シアニン染料、メチン染料、ナフトキノン染料、スクワリウム色素、アリールベンゾ(チオ)ピリジニウム塩、トリメチンチアピリリウム塩、ピリリウム系化合物、ペンタメチンチオピリリウム塩、赤外吸収染料等が挙げられる。

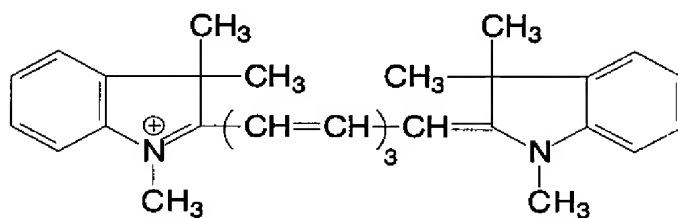
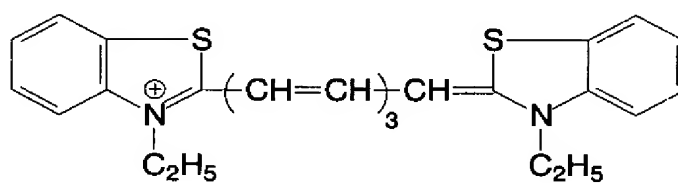
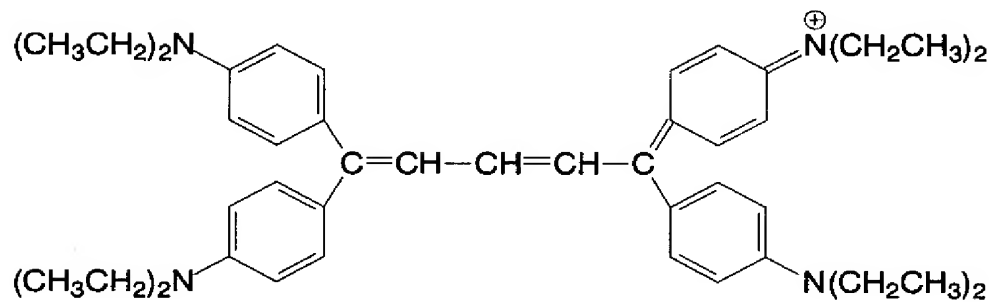
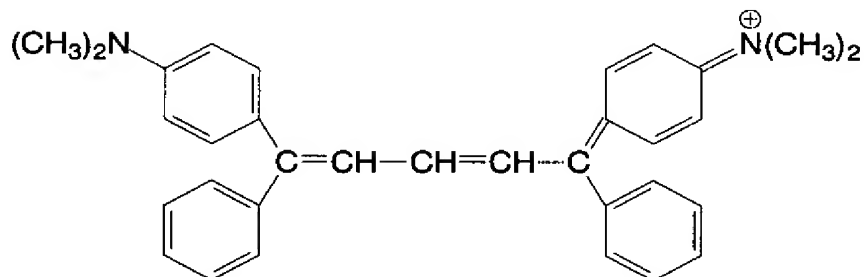
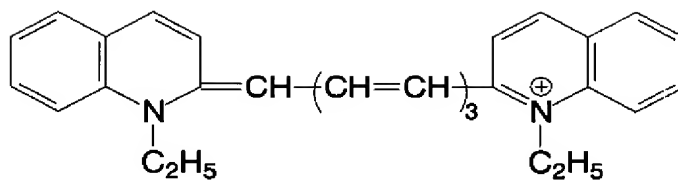
[0026] これらの中でも、(A)赤外線吸収剤としては、後述の(B)有機ホウ素化合物に効率よく重合機能を発揮させることから、下記式(1)：



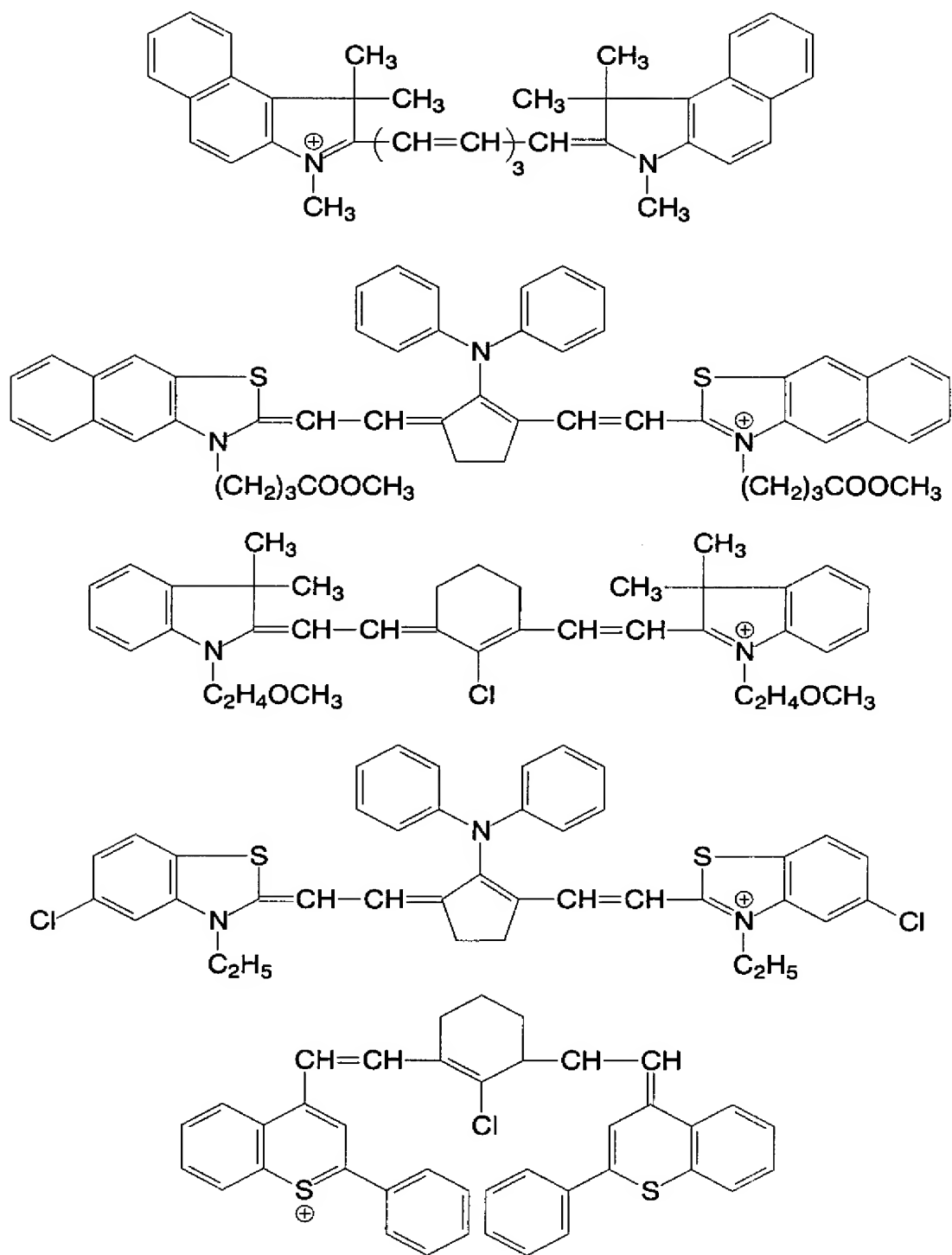
(式中、 D^+ は近赤外線領域に吸収を持つ陽イオン色素を示し、 A^- はアニオンを示す)で表される近赤外線吸収性陽イオン染料が好ましい。

[0027] 近赤外線領域に吸収を持つ陽イオン色素としては、近赤外線領域に吸収を持つシアニン系色素、トリアリールメタン系色素、アミニウム系色素、ジインモニウム系色素等が挙げられる。近赤外線領域に吸収を持つ陽イオン色素の具体例としては、以下に示すものが挙げられる。

[0028] [化2]



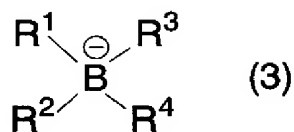
[0029] [化3]



[0030] アニオンとしては、ハロゲン陰イオン、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 CH_3SO_3^- 、CF

SO_3^- 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 $\text{HOCH}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{ClCH}_2\text{SO}_3^-$ 、および下記式(3):

[化4]



(式中、

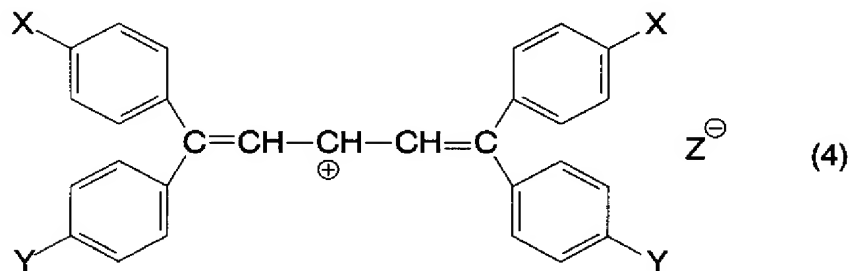
R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立してアルキル基、アリール基、アルカリール基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式基、または飽和もしくは不飽和複素環式基を示し、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも1つは炭素数1〜8個のアルキル基である)

で表されるホウ素陰イオンなどが挙げられる。ホウ素陰イオンとしては、トリフェニル n -ブチルホウ素陰イオン、トリナフチル n -ブチルホウ素陰イオンが好ましい。

[0031] 中でも、近赤外線領域に吸収を持つ陽イオン色素としては、下記式(4):

[化5]



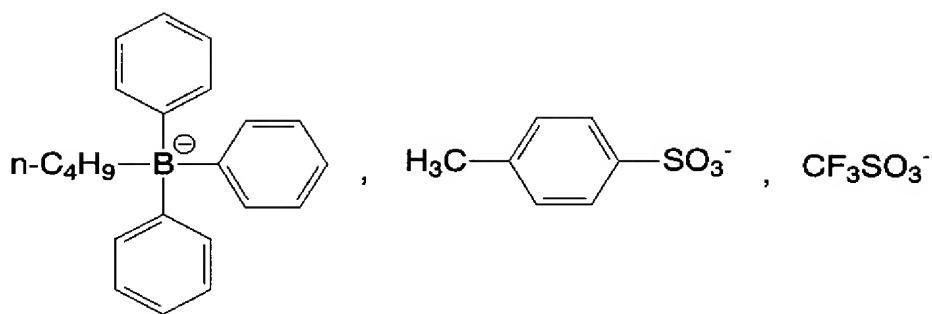
(式中、

Xは、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ または $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ であり、

Yは、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、H、または OCH_3 であり、

Z^- は下記式:

[化6]



で表されるアニオンのいずれかである)

で示されるものが好ましい。これら色素は、最大吸収波長が817〜822nmにあるので、得られる感光性平版印刷版は、既存の近赤外線半導体レーザーを搭載した露光機に好適であり、また、モル吸光係数が 1×10^5 以上であるので、得られる感光性平版印刷版の感度が良好となる。

[0032] (A) 赤外線吸収剤は、上記の顔料または染料の中から、後述する光源の特定波長を吸収しうる適当な顔料または染料を少なくとも1種を選び、ネガ型感光性組成物に添加することにより使用される。

[0033] (A) 赤外線吸収剤として顔料を使用する場合、顔料の含有量は、ネガ型感光性組成物の全固形分に対して、0.5〜15重量%の範囲が好ましく、1〜10重量%の範囲が特に好ましい。顔料の含有量が0.5重量%未満では、赤外線の吸収が不十分であり、顔料の含有量が15重量%を超えると、発生する熱量が多すぎる傾向にあるので好ましくない。

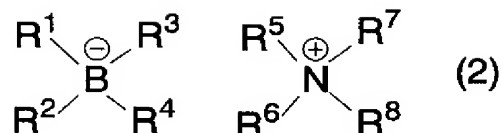
[0034] (A) 赤外線吸収剤として染料を使用する場合、染料の含有量は、ネガ型感光性組成物の全固形分に対して、0.5〜15重量%の範囲が好ましく、1〜10重量%の範囲が特に好ましい。染料の含有量が0.5重量%未満では、赤外線の吸収が不十分であり、染料の含有量が15重量%を超えると、赤外線の吸収が実質的に飽和に達して添加の効果が上がらない傾向にあるので好ましくない。

[0035] < (B) 有機ホウ素化合物 >

本発明における(B)有機ホウ素化合物とは、前述の(A)赤外線吸収剤と併用することで重合開始剤としての機能を発現するものである。(B)有機ホウ素化合物として

は、下記式(2)：

[化7]



(式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立してアルキル基、アリール基、アルカリール基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式基、または飽和もしくは不飽和複素環式基を示し、

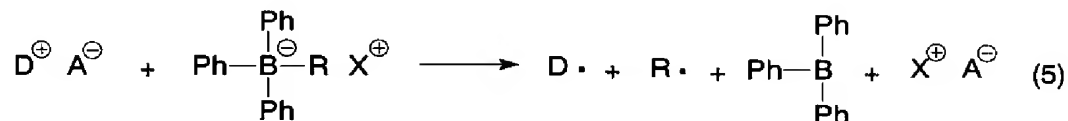
R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも1つは炭素数1〜8個のアルキル基であり、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基、アリル基、アルカリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式基、または飽和もしくは不飽和複素環式基を示す)で表される4級ホウ素アニオンのアンモニウム塩が好適である。

[0036] これらの中でも、効率よく重合機能を発揮できることから、テトラ n -ブチルアンモニウムトリフェニルホウ素、テトラ n -ブチルアンモニウムトリナフチルホウ素、テトラ n -ブチルアンモニウムトリ(p - t -ブチルフェニル)ホウ素、テトラメチルアンモニウム n -ブチルトリフェニルホウ素、テトラメチルアンモニウム n -ブチルトリナフチルホウ素、テトラメチルアンモニウム n -オクチルトリフェニルホウ素、テトラメチルアンモニウム n -オクチルトリナフチルホウ素、テトラエチルアンモニウム n -ブチルトリフェニルホウ素、テトラエチルアンモニウム n -ブチルトリナフチルホウ素、トリメチルヒドロゲンアンモニウム n -ブチルトリフェニルホウ素、トリエチルヒドロゲンアンモニウム n -ブチルトリフェニルホウ素、テトラヒドロゲンアンモニウム n -ブチルトリフェニルホウ素、テトラメチルアンモニウムテトラ n -ブチルホウ素、テトラエチルアンモニウムテトラ n -ブチルホウ素などが好ましく用いられる。

[0037] 本発明における(B)有機ホウ素化合物は、前述の(A)赤外線吸収剤(例えば、 D^+ A^-)と併用することで、赤外線の照射によって下記式(5)に示すようにラジカル($\text{R}\cdot$)

を発生させ、重合開始剤としての機能を発現することができる。

[0038] [化8]



(式中、Phはフェニル基、Rは炭素数1〜8個のアルキル基、 X^+ はアンモニウムイオンを示す)

[0039] (B)有機ホウ素化合物の含有量は、ネガ型感光性組成物の固形分に対して、1〜15重量%の範囲が好ましく、3〜10重量%の範囲が特に好ましい。(B)有機ホウ素化合物の含有量が1重量%未満では、重合反応が不十分となり、硬化が不足して、得られるネガ型感光性平版印刷版の画像部が弱くなり、(B)有機ホウ素化合物の含有量が15重量%を超えると、重合反応が効率的に起こらない。また必要に応じて、2種以上の(B)有機ホウ素化合物を併用してもよい。また、(B)有機ホウ素化合物と、トリアジン類など、ラジカル重合に用いられる公知の重合開始剤とを併用してもよい。

[0040] <(C)オニウム塩>

本発明における(C)オニウム塩とは、分子中に1個以上のオニウムイオン原子を有するカチオンと、アニオンとからなる塩である。

[0041] (C)オニウム塩におけるオニウムイオン原子としては、スルホニウムにおける S^+ 、ヨードニウムの I^+ 、アンモニウムにおける N^+ 、ホスホニウムにおける P^+ 原子などが挙げられる(ただし、ジアゾ樹脂などのジアゾニウム化合物は除く)。中でも、好ましいオニウムイオン原子としては、 S^+ 、 I^+ が挙げられる。

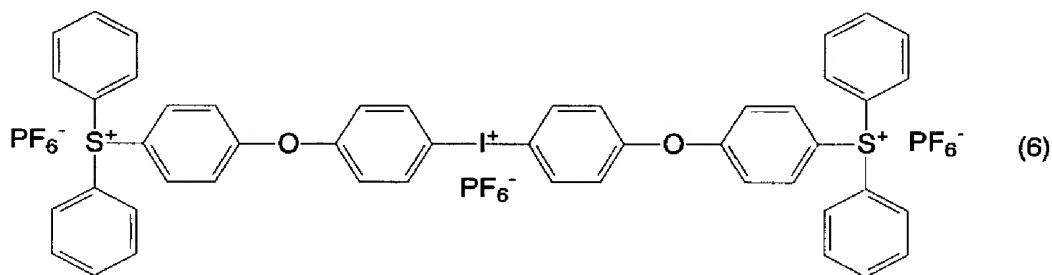
[0042] (C)オニウム塩のアニオンとしては、ハロゲン陰イオン、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、上記式(3)で表されるホウ素陰イオンなどが挙げられる。

[0043] (C)オニウム塩としては、感度、保存安定性の点から、分子中に S^+ を有するオニウム塩と、分子中に I^+ を有するオニウム塩とを組み合わせたものが好ましい。

[0044] また、(C)オニウム塩としては、感度、保存安定性の点から、1分子中に2個以上の

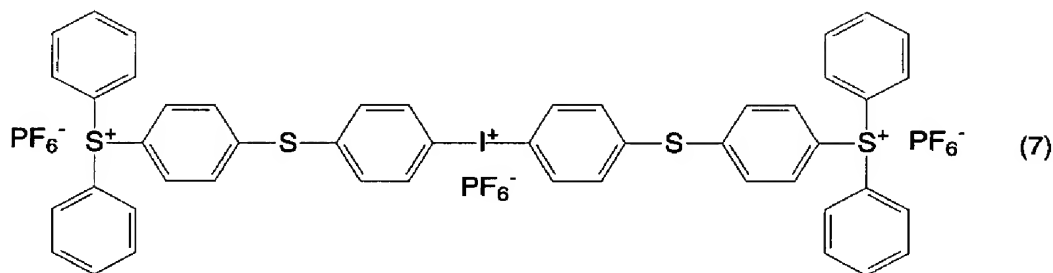
オニウムイオン原子を有する多価オニウム塩が好ましい。ここで、カチオン中の2個以上のオニウムイオン原子は、共有結合により連結されている。多価オニウム塩の中でも、1分子中に2種以上のオニウムイオン原子を有するものが好ましく、1分子中に S^+ および I^+ を有するものがより好ましい。特に、多価オニウム塩としては、下記式(6)：

[化9]



及び式(7)：

[化10]



で示されるものが好ましい。

- [0045] (C)オニウム塩としては、感度、現像性、耐刷性の点から、置換基を有する芳香環を有することが好ましい。置換基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基等のC₁-C₆アルキル基が好ましく、特に、メチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基が好ましい。芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環等を挙げることができるが、ベンゼン環が好ましい。

- [0046] 特に、(C)オニウム塩は置換基を有する芳香環を2つ以上有することが好ましく、そ

の場合は、置換基は同一でも異なってもよいが、異なる置換基であることが好ましい。

- [0047] (C)オニウム塩の含有量は、ネガ型感光性組成物の固形分に対して、2〜30重量%の範囲が好ましく、5〜20重量%の範囲が特に好ましい。(C)オニウム塩の含有量が2重量%未満では、重合反応が不十分となり、得られるネガ型感光性平版印刷版の感度、耐刷性が不十分となるおそれがあり、(C)オニウム塩の含有量が30重量%を超えると、得られるネガ型感光性平版印刷版の現像性が悪くなる。また必要に応じて、2種以上の(C)オニウム塩を併用してもよい。また、多価オニウム塩と、一価のオニウム塩とを併用してもよい。

- [0048] <(D)重合性の不飽和基を有する化合物>

本発明における(D)重合性の不飽和基を有する化合物とは、1分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーであり、好ましくは常圧における沸点が100℃以上のものである。

- [0049] このようなモノマーまたはオリゴマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート〔以下、メタクリレートとアクリレートを総称して、(メタ)アクリレートと言う。〕、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、多価アルコール・アルキレンオキサイド付加体の(メタ)アクリレート、多価フェノール・アルキレンオキサイド付加体の(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレート類、ポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を付加させたエポキシアクリレート類等の多官能(メタ)アクリレート；アリルイソシアヌレート、アリルシアヌレートなどの多官能アリル化合物を挙げることができる。

- [0050] (D)重合性の不飽和基を有する化合物の含有量は、ネガ型感光性組成物の固形分に対して5〜60重量%の範囲が好ましい。(D)重合性の不飽和基を有する化合物の含有量が5重量%未満では、硬化が不十分であり、(D)重合性の不飽和基を有

する化合物の含有量が60重量%を超えると、得られるネガ型感光性平版印刷版の感光層がべたつく。また必要に応じて、2種以上の(D)重合性の不飽和基を有する化合物を併用してもよい。

[0051] <(E)バインダー樹脂>

本発明における(E)バインダー樹脂としては、従来よりネガ型感光性平版印刷版で用いられてきたバインダー樹脂を用いることができる。このようなバインダー樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートおよび(メタ)アクリロニトリル含有共重合体、芳香族性水酸基を有する共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート単位を有する重合体などの共重合体；エポキシ樹脂；ポリアミド樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル；ポリ酢酸ビニル；ポリエステル；ホルマール樹脂、ブチラール樹脂等のアセタール樹脂；エスタンの商品名で米国グッドリッチ社より販売されている可溶性ポリウレタン樹脂；ポリスチレン；スチレン-無水マレイン酸共重合体またはそのハーフエステル；繊維素誘導体；シェラック；ロジンまたはその変性体；側鎖に不飽和基を有する共重合体等を使用することができる。

[0052] また、(E)バインダー樹脂としては、アルカリ性水溶液の現像液で現像可能となることから、アルカリ可溶性樹脂が好ましい。アルカリ可溶性樹脂とは、水不溶でアルカリ性水溶液に可溶のバインダー樹脂をいい、具体的には、カルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、ホスホン基、活性イミノ基、N-スルホニルアミド基などのアルカリ可溶性基を有する樹脂である。

[0053] このようなアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共縮合樹脂等のノボラック樹脂またはレゾール樹脂；ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン等のポリヒドロキシスチレン；N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、ハイドロキノンモノメタクリレート、N-(スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-フェニルスルホニルメタクリルアミド、N-フェニルスルホニルマレイミド、アクリル酸、メタクリル酸、N-(4-カルボキシフェニル)メタクリルアミド、4-カルボキシスチレン、モノ(2-メタクリロキシエチル)ヘキサヒドロフタレート等の酸性基を有するモノマーに由

来する単位を1種以上含有するアクリル系樹脂;活性メチレン基、尿素結合等を有するビニル系樹脂;N-スルホニルアミド基、N-スルホニルウレイド基、N-アミノスルホニルアミド基を有するポリウレタン樹脂、活性イミノ基を有するポリウレタン樹脂、カルボキシル基を有するポリウレタン樹脂等のポリウレタン樹脂;ポリヒドロキシポリアミド等のポリアミド樹脂類;フェノール性水酸基を有するポリエステル樹脂などが挙げられる。

[0054] また、(E)バインダー樹脂としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基などの重合性の不飽和基を側鎖に有するバインダー樹脂が、好適に用いられる。このようなバインダー樹脂は、(C)重合性の不飽和基を有する化合物と架橋反応を起こし、架橋密度が上がるため、得られる感光性平版印刷版の耐刷性がより向上する。

[0055] また、(E)バインダー樹脂としては、耐刷性の点で、芳香族カルボキシル基を有する重合体も好ましく、特に共重合体が好ましい。芳香族カルボキシル基とは、カルボキシル部分を含む芳香族基であり、例えば、 $-C_6H_5COOH$ が挙げられる。芳香族カルボキシル基は(共)重合体の側鎖に存在し、(共)重合体の主鎖に直接結合しても、または、スペーサーを介して結合してもよい。スペーサーとしてはアルキレン基、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NHCONH-$ 等の2価の基が挙げられる。

[0056] (E)バインダー樹脂の含有量は、ネガ型感光性組成物の固形分に対して20〜70重量%の範囲が好ましい。(E)バインダー樹脂の含有量が20重量%未満では、硬化が不足して、得られるネガ型感光性平版印刷版の画像部が弱くなり、(E)バインダー樹脂の含有量が70重量%を超えると、硬化反応の効率が悪い。また、必要に応じて、2種以上の(E)バインダー樹脂を併用してもよい。

[0057] <ネガ型感光性組成物>

本発明のネガ型感光性組成物には、必要に応じて、公知の添加剤、例えば、着色材(染料、顔料)、界面活性剤、可塑剤、安定性向上剤、重合禁止剤を加えることができる。

[0058] 好適な染料としては、例えば、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、ビクトリアブルー、メチレンブルー、エチルバイオレット、ローダミンB等の塩基性油溶性染料などが挙げられる。市販品としては、例えば、「ビクトリアピュアブルーBOH」[保土谷化

学工業(株)製]、「オイルブルー #603」[オリエント化学工業(株)製]、「VPB-Nap s(ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩)」[保土谷化学工業(株)製]、「D 11」[PCAS社製]等が挙げられる。顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンレッド等が挙げられる。

[0059] 界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤等が挙げられる。

[0060] 可塑剤としては、例えば、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ(2-クロロエチル)、クエン酸トリブチル等が挙げられる。

[0061] さらに、公知の安定性向上剤として、例えば、リン酸、亜リン酸、蔞酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、ジピコリン酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等も併用することができる。

[0062] 重合禁止剤としては、公知のフェノール性化合物、キノン類、N-オキシド化合物、アミン系化合物、スルフィド基含有化合物、ニトロ基含有化合物、遷移金属化合物を挙げることができる。具体的には、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンズイミダゾール、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。

[0063] これら各種の添加剤の添加量は、その目的によって異なるが、通常、感光性組成物の固形分の0〜30重量%の範囲が好ましい。

[0064] また、本発明のネガ型感光性組成物には、ステアリン酸、ベヘン酸アミド、ベヘン酸メチルなどの高級脂肪酸類を含有させてもよい。高級脂肪酸類は、本発明のネガ型感光性組成物を支持体上に塗布、乾燥させて、感光層を設ける際に、感光層表面に滲出し、感光層表面を覆うようになるので、感光層中における重合反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の感光層への混入を防止する。

[0065] また、得られるネガ型感光性平版印刷版の耐刷性の向上を目的に、本発明のネガ

型感光性組成物に、ヘキサアリールビイミダゾール類、ケトクマリン類などの増感剤；ポリメチン鎖を介して複素環が結合した構造のシアニン系増感色素カチオンおよび／またはフタロシアニン系増感色素を含有させてもよい。

[0066] 以上説明したようなネガ型感光性組成物にあつては、(A)赤外線吸収剤と、(B)(A)赤外線吸収剤と併用することで重合開始剤としての機能を発現する有機ホウ素化合物とを併用しているので、赤外線によって(D)重合性の不飽和基を有する化合物の重合が進む。したがって、このネガ型感光性組成物は、赤外線によって硬化可能である。

[0067] また、理由は明らかではないが、(B)有機ホウ素化合物を重合開始剤として用いることにより、ラジカル重合時に酸素による重合阻害が起こりにくくなる。

[0068] また、理由は明らかではないが、(C)オニウム塩を用いることにより、(A)赤外線吸収剤と(B)有機ホウ素化合物との併用で開始されたラジカル重合を促進させる。また、ネガ型感光性組成物の保存安定性も向上する。このような作用効果は、(B)有機ホウ素化合物および(C)オニウム塩を併用することによつてはじめて発揮され、(B)ホウ素化合物を用いず、単に(C)オニウム塩のみを重合開始剤として用いた場合には見られない。

[0069] このようにラジカル重合時に酸素によって重合阻害が起こりにくくする(B)有機ホウ素化合物、およびラジカル重合を促進し、保存安定性を改善する(C)オニウム塩を含有するネガ型感光性組成物を、ネガ型感光性平版印刷版の感光層として用いることによつて、感度が高く、耐刷性、保存安定性に優れるネガ型感光性平版印刷版を得ることが可能となる。

[0070] <ネガ型感光性平版印刷版>

本発明のネガ型感光性平版印刷版は、支持体と、該支持体上に設けられた、上述のネガ型感光性組成物からなる感光層とを有して概略構成される。

[0071] 支持体としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ステンレス、鉄等の金属板；ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリエチレン等のプラスチックフィルム；合成樹脂を溶融塗布あるいは合成樹脂溶液を塗布した紙、プラスチックフィルムに金属層を真空蒸着、ラミネート等の技術により設けた複合材料；

その他印刷版の支持体として使用されている材料が挙げられる。これらのうち、特にアルミニウムおよびアルミニウムが被覆された複合支持体の使用が好ましい。

[0072] アルミニウム支持体の表面は、保水性を高め、感光層との密着性を向上させる目的で表面処理されていることが望ましい。そのような表面処理としては、例えば、ブラシ研磨法、ボール研磨法、電解エッチング、化学的エッチング、液体ホーニング、サンドブラスト等の粗面化処理、およびこれらの組み合わせが挙げられる。これらの中でも、特に電解エッチングの使用を含む粗面化処理が好ましい。電解エッチングの際に用いられる電解浴としては、酸、アルカリまたはそれらの塩を含む水溶液あるいは有機溶剤を含む水性溶液が用いられる。これらの中でも、特に、塩酸、硝酸、またはそれらの塩を含む電解液が好ましい。

[0073] さらに、粗面化処理の施されたアルミニウム支持体は、必要に応じて酸またはアルカリの水溶液にてデスマット処理される。このようにして得られたアルミニウム支持体は、陽極酸化処理されることが望ましい。特に、硫酸またはリン酸を含む浴で処理する陽極酸化処理が望ましい。

[0074] また、必要に応じて、ケイ酸塩処理(ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム)、フッ化ジルコニウム酸カリウム処理、ホスホモリブデート処理、アルキルチタネート処理、ポリアクリル酸処理、ポリビニルスルホン酸処理、ホスホン酸処理、フィチン酸処理、親水性有機高分子化合物と2価の金属との塩による処理、スルホン酸基を有する水溶性重合体の下塗りによる親水化処理、酸性染料による着色処理、シリケート電着等の処理を行うことができる。

[0075] また、粗面化処理(砂目立て処理)および陽極酸化処理後、封孔処理が施されたアルミニウム支持体も好ましい。封孔処理は、熱水、および無機塩または有機塩を含む熱水溶液へのアルミニウム支持体の浸漬、または水蒸気浴等によって行われる。

[0076] 本発明のネガ型感光性平版印刷版は、ネガ型感光性組成物を有機溶剤に溶解または分散させたものを支持体表面に塗布し、これを乾燥して支持体上に感光層を形成させることによって製造される。

[0077] ネガ型感光性組成物を溶解または分散させる有機溶剤としては、公知慣用のものがいずれも使用できる。中でも、沸点40℃〜200℃、特に60℃〜160℃の範囲のもの

のが、乾燥の際における有利さから選択される。

[0078] 有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-またはイソプロピルアルコール、*n*-またはイソブチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン等のケトン類；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メキシベンゼン等の炭化水素類；エチルアセテート、*n*-またはイソプロピルアセテート、*n*-またはイソブチルアセテート、エチルブチルアセテート、ヘキシルアセテート等の酢酸エステル類；メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等のハロゲン化物；イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、メキシエトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等の多価アルコールとその誘導体；ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、乳酸メチル、乳酸エチル等の特殊溶剤などが挙げられる。これらは単独であるいは混合して使用される。そして、塗布するネガ型感光性組成物中の固形分の濃度は、2〜50重量%とするのが適当である。本発明でいう固形分とは、有機溶剤を除く成分のことである。

[0079] ネガ型感光性組成物の塗布方法としては、例えば、ロールコーティング、ディップコ

ーティング、エアナイフコーティング、グラビアコーティング、グラビアオフセットコーティング、ホッパーコーティング、ブレードコーティング、ワイヤドクターコーティング、スプレーコーティング等の方法が用いられる。ネガ型感光性組成物の塗布量は、 $10\text{ml}/\text{m}^2$ ～ $100\text{ml}/\text{m}^2$ の範囲が好適である。

[0080] 支持体上に塗布されたネガ型感光性組成物の乾燥は、通常、加熱された空気によって行われる。乾燥温度(加熱された空気の温度)は 30°C ～ 200°C 、特に、 40°C ～ 140°C の範囲が好適である。乾燥方法としては、乾燥温度を乾燥中一定に保つ方法だけでなく、乾燥温度を段階的に上昇させる方法も実施し得る。また、乾燥風は除湿することによって好ましい結果が得られる場合もある。加熱された空気は、塗布面に対し $0.1\text{m}/\text{秒}$ ～ $30\text{m}/\text{秒}$ 、特に $0.5\text{m}/\text{秒}$ ～ $20\text{m}/\text{秒}$ の割合で供給するのが好適である。

[0081] ネガ型感光性組成物の塗布量は、乾燥重量で通常、約 0.5 ～約 $5\text{g}/\text{m}^2$ の範囲である。

[0082] 本発明のネガ型感光性平版印刷版は、通常、レーザー照射を大気中で行うため、感光層の上に、さらに、保護層を設けることもできる。保護層は、感光層中における重合反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の感光層への混入を防止し、大気中でのレーザー照射を可能とする。したがって、このような保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、さらに、露光に用いる光の透過性が良好で、感光層との密着性に優れ、かつ、レーザー照射後の現像処理で容易に除去できることが望ましい。

[0083] 保護層の材料としては、例えば、比較的、結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることができ、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが挙げられる。これらのうち、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を有していてもよい。

- [0084] ポリビニルアルコール(PVA)の具体例としては、71〜100%加水分解され、分子量が300から2400の範囲のものを挙げることができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。
- [0085] 保護層の成分(PVAの選択、添加剤の使用)、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程(保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程)、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・保存時に不要な重合反応が生じたり、またレーザー照射時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。すなわち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を親油性の重合層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。2層間の接着性を改良する方法としては、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20〜60重量%混合する方法が挙げられる。
- [0086] 本発明のネガ型感光性平版印刷版は、コンピュータ等からのデジタル画像情報を基に、レーザーを使用して直接版上に画像書き込みができる、いわゆるコンピュータ・トゥ・プレート(CTP)版として使用できる。
- [0087] 本発明で用いられるレーザー光源としては、ネガ型感光性平版印刷版を明室で取り扱うことができることから、近赤外線から赤外線領域に最大強度を有する高出力レーザーが最も好ましく用いられる。このような近赤外線から赤外線領域に最大強度を有する高出力レーザーとしては、760nm〜1200nmの近赤外線から赤外線領域に最大強度を有する各種レーザー、例えば、半導体レーザー、YAGレーザー等が挙げられる。

- [0088] 本発明のネガ型感光性平版印刷版は、感光層にレーザーを用いて画像を書き込んだ後、これを現像処理して非画像部が湿式法により除去されることによって、画線部が形成された平版印刷版となる。本発明においては、レーザー照射後直ちに現像処理を行ってもよいが、レーザー照射工程と現像工程との間に加熱処理工程を設けることもできる。加熱処理条件は、80℃～150℃の範囲で、10秒～5分間行うことが好ましい。この加熱処理により、レーザー照射時、画像書き込みに必要なレーザーエネルギーを減少させることができる。
- [0089] 現像処理に使用される現像液としては、アルカリ性水溶液(塩基性の水溶液)などが挙げられる。
- [0090] 現像液に用いられるアルカリ剤としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、第二又は第三リン酸のナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩、メタケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の無機のアルカリ化合物;モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン等の有機のアルカリ化合物が挙げられる。
- [0091] 現像液中のアルカリ剤の含有量は、0.005～10重量%の範囲が好ましく、0.05～5重量%の範囲が特に好ましい。現像液中のアルカリ剤の含有量が0.005重量%より少ない場合、現像が不良となる傾向にあり、また、10重量%より多い場合、現像時に画像部を浸食する等の悪影響を及ぼす傾向にあるので好ましくない。
- [0092] 現像液には有機溶剤を添加することもできる。現像液に添加することができる有機溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノブチルアセテート、乳酸ブチル、レブリン酸ブチル、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、メチルフェニルカルビトール、*n*-アミルアルコール、メチルアミルアルコール、キシレン、メチレンジクロライド、エチレン

ジクロライド、モノクロロベンゼン、などが挙げられる。現像液に有機溶媒を添加する場合の有機溶媒の添加量は、20重量%以下が好ましく、10重量%以下が特に好ましい。

- [0093] さらにまた、上記現像液中には必要に応じて、亜硫酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸マグネシウム等の水溶性亜硫酸塩；アルカリ可溶性ピラズロン化合物、アルカリ可溶性チオール化合物、メチルレゾルシン等のヒドロキシ芳香族化合物；ポリリン酸塩、アミノポリカルボン酸類等の硬水軟化剤；イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、*n*-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、*N*-メチル-*N*-ペンタデシルアミノ酢酸ナトリウム、ラウリルサルフェートナトリウム塩等のアニオン性界面活性剤やノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等の各種界面活性剤や各種消泡剤を添加することができる。
- [0094] 現像液としては、実用上は、市販されているネガ型PS版用またはポジ型PS版用の現像液を用いることができる。具体的には、市販されている濃縮型のネガ型PS版用、あるいはポジ型PS版用の現像液を1〜1000倍に希釈したものを、本発明における現像液として使用することができる。
- [0095] 現像液の温度は、15〜40℃の範囲が好ましく、浸漬時間は1秒〜2分の範囲が好ましい。必要に応じて、現像中に軽く表面を擦ることもできる。
- [0096] 現像を終えた平版印刷版は、水洗および／または水系の不感脂化剤（フィニッシングガム）による処理が施される。水系の不感脂化剤としては、例えば、アラビアゴム、デキストリン、カルボキシメチルセルロースの如き水溶性天然高分子；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸の如き水溶性合成高分子、などの水溶液が挙げられる。必要に応じて、これらの水系の不感脂化剤に、酸や界面活性剤等が加えられる。不感脂化剤による処理が施された後、平版印刷版は乾燥され、印刷刷版として印刷に使用される。
- [0097] 得られた平版印刷版の耐刷性の向上を目的として、現像処理後、平版印刷版にバーニング処理または後露光処理を施すこともできる。
- [0098] バーニング処理は、まず、(i) 前述の処理方法によって得られた平版印刷版を水洗し、リンス液やガム液を除去したのちスキージし、(ii) 次いで、整面液を版全体にムラ

なく引き伸ばし、乾燥させ、(iii) オープンで180℃～300℃の温度条件下、1分～30分間バーニングを行い、(iv) 版が冷めた後、整面液を水洗により除去し、ガム引きして乾燥する、という工程により実施される。

[0099] 後露光処理は、現像処理後、平版印刷版の画像部側の面を、全面露光することにより行われる。後露光処理は、前記レーザー照射時の50倍以下の露光エネルギーで全面後露光することが好ましく、前記レーザー照射時の1～30倍の露光エネルギーとすることがより好ましく、2～15倍の露光エネルギーとすることがさらに好ましい。後露光時の露光エネルギーがレーザー照射時の露光エネルギーの50倍を超えると、十分な耐刷性が得られないおそれがある。後露光の露光エネルギーとしては、レーザー照射時の露光エネルギーとの前記関係を満足する限り特に限定されるものではないが、処理時間の関係から、 $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ の範囲とするのが好ましく、 $50\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 8\text{J}/\text{cm}^2$ の範囲とするのがさらに好ましい。

[0100] 後露光の光源としては、特に限定されず、例えば、カーボンアーク、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、低圧水銀灯、ディープUVランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ、エキシマーレーザーランプ等が挙げられる。中でも、水銀灯、メタルハライドランプが好ましく、水銀灯が特に好ましい。

[0101] 後露光処理は、平版印刷版を停止させて行っても、平版印刷版を連続的に移動させながら行ってもよい。また、画像部の強度等の面から、平版印刷版の表面での光強度を $20\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 1\text{W}/\text{cm}^2$ の範囲とするのが好ましく、 $30\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 500\text{mW}/\text{cm}^2$ の範囲とするのがさらに好ましい。平版印刷版の表面での光強度を前記範囲とするには、用いる光源の出力を大きくするか、棒状タイプの光源の場合は単位長さ当たりの出力を大きくするか等して、光源の出力(W)を上げて露光する方法、あるいは、平版印刷版の表面を光源に接近させて露光する方法等によることができる。

[0102] また、後露光時に、後露光光源からの輻射熱、ホットプレート、ドライヤー、あるいはセラミックヒーター等による加熱によって、平版印刷版の表面の温度を40～300℃とするのが好ましく、50～200℃とするのがさらに好ましい。加熱手段としては、光源からの輻射熱が簡便で好ましい。

[0103] 以上説明したこのようなネガ型感光性平版印刷版にあつては、ラジカル重合時に酸素によって重合阻害が起こりにくく、かつ保存安定性に優れるネガ型感光性組成物を、感光層として用いているので、感度が高く、耐刷性、保存安定性に優れる。なお、本発明のネガ型感光性組成物は、平版印刷版以外にも、フォトレジスト、カラーフィルタ等のような用途に使用することができる。

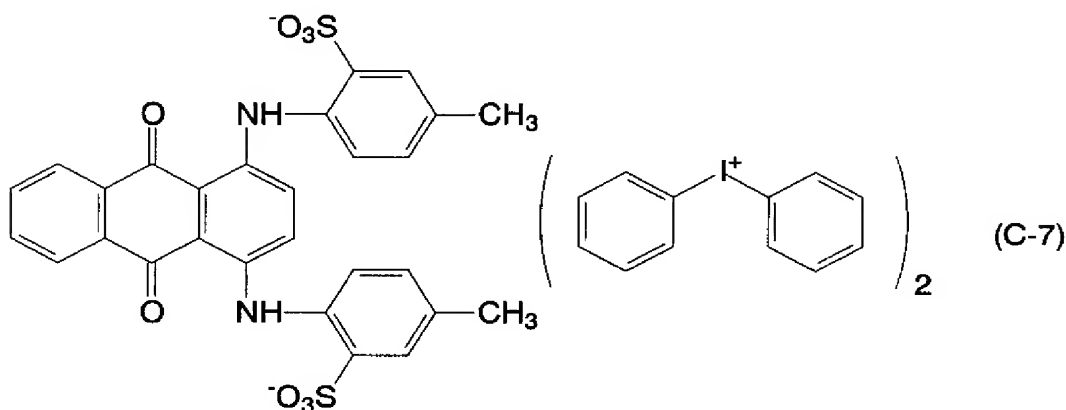
実施例

[0104] 以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。

[0105] (オニウム塩(C-7)の合成)

攪拌機を備えた200mlの3つ口フラスコにアシッドグリーン25(日本化薬:商品名カヤノールシアニングリーンG)6.35gを投入し、脱イオン水190gに溶解させ、そこに塩化ジフェニルヨードニウム(東京化成製)5.44gを投入した。常温で一晩攪拌をおこなった。その後、ろ過、水洗処理ののちに真空乾燥を行い8.13gの黒青色の結晶を得た(下記式(C-7))。電子吸収分析の結果、塩交換が完了している事を確認した(ヨードニウムの吸収: $\lambda_{\max} = 228\text{nm}$ 、 $\epsilon = 15321$)。

[化11]

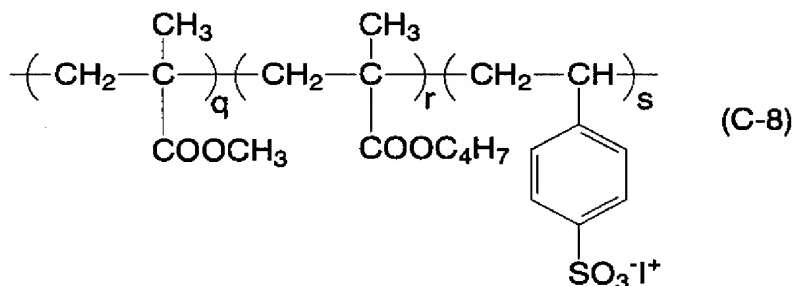


[0106] (オニウム塩(C-8)の合成)

コンデンサーおよび攪拌機を備えた200mlの3つ口フラスコに、1-プロパノール30g、脱イオン水18.8gを加え、その内部を予め窒素置換したのち、液温を80℃に加熱した。ここに1-プロパノール30g、脱イオン水18.8g、p-スチレンスルホン酸ナトリウ

ム3. 75g、メタクリル酸メチル5. 63g、メタクリル酸ブチル5. 63g、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0. 4gを溶解したものを2時間かけて滴下した。滴下終了から2時間後に再び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0. 2gを加え、更に3時間加熱した。予め塩化ジフェニルヨードニウム(東京化成製)6. 32gを320gの脱イオン水に溶解したものを準備しておき、反応液に加えた。反応液は白濁した。ろ過、水洗処理ののちに真空乾燥を行い、14. 3gの淡黄色結晶を得た(下記式(C-7)、式中、q、r、sは繰り返し単位の数を示す)。電子吸収分析の結果、塩交換が完了している事を確認した(ヨードニウムの吸収: $\lambda_{\max} = 228\text{nm}$ 、 $\epsilon = 15321$)。

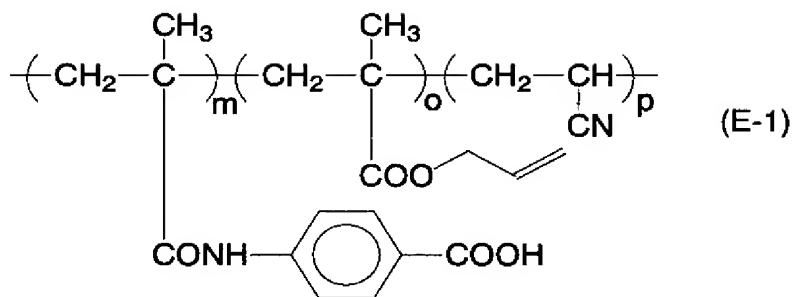
[化12]



[0107] (アクリル系樹脂(E-1)の合成)

コンデンサーおよび攪拌機を備えた300mlの3つ口フラスコに、N, N-ジメチルアセトアミド100gを加え、その内部をあらかじめ窒素置換した後、液温を80℃に加熱した。ここに、アリルメタクリレート7g、アクリロニトリル6g、およびN-(4-カルボキシフェニル)メタクリルアミド7g、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0. 4gをN, N-ジメチルアセトアミド80gに溶解したものを2時間かけて滴下した。滴下終了から1時間後に再び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0. 2gを加え、さらに4時間加熱した。反応液を2リットルの水に攪拌しながら投入し、白いポリマーを析出させた。ポリマーを水で洗浄後、真空乾燥させることにより下記式(E-1)に示す繰り返し単位を有するアクリル樹脂(E-1)を得た(式中、m、o、pは繰り返し単位の数を示す)。

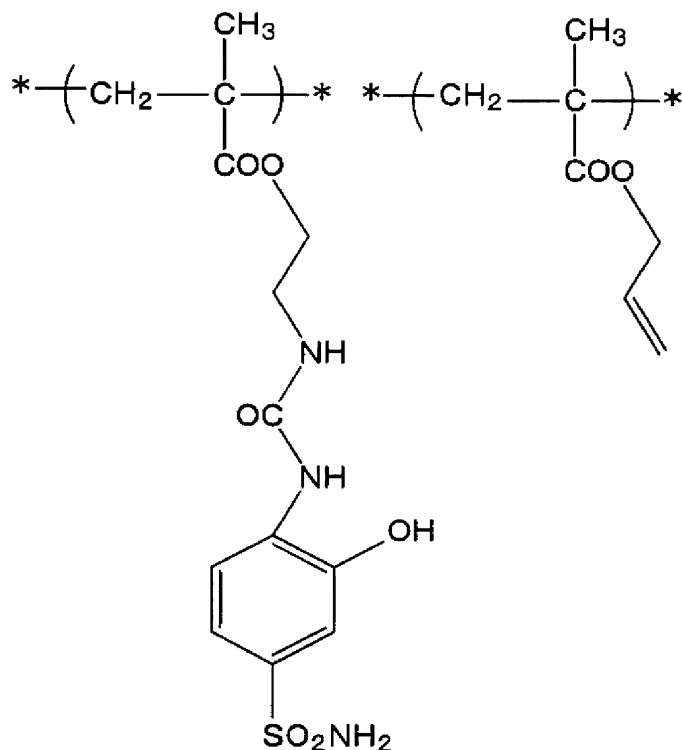
[化13]



[0108] (アクリル系樹脂(E-2)の合成)

コンデンサーおよび攪拌機を備えた300mlの3つ口フラスコにN,N-ジメチルアセトアミド100gを加え、その内部を予め窒素置換した後、液温を80℃にした。ここにアリルメタクリレート13.0g、メタクリロイルオキシエチルイソシアネートとアミノフェノールスルホンアミドとの1:1付加体7.0g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gをN,N-ジメチルアセトアミド80gに溶解したものを2時間かけて滴下した。滴下終了後から1時間後に再び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gを加え、さらに4時間加熱した。反応液を2リットルの水に攪拌しながら投入し、白いポリマーを析出させた。ポリマーを水で洗浄後、真空乾燥させることにより下記式に示すアクリル樹脂(E-2)を得た。

[化14]



[0109] [実施例1]

表1の配合表に示すように、(A)赤外線吸収剤として、下記式(A-1)に示す近赤外線吸収性陽イオン染料(A-1) (昭和電工製、IRB) 0.3g (3重量%)、(B)有機ホウ素化合物として、下記式(B-1)に示す有機ホウ素化合物(B-1) (昭和電工製、P3B) 0.6g (6重量%)、(C)オニウム塩として、上記式(6)に示すオニウム塩(C-1) (和光純薬製) 0.9g (9重量%)、(D)重合性の不飽和基を有する化合物として、ジペンタエリスルトールヘキサアクリレート (日本化薬製) 3.0g (30重量%)、(E)バインダー樹脂として、アルカリ可溶性樹脂である上記アクリル系樹脂(E-1) 4.7g (47重量%)、界面活性剤として、DC-190 (10%、エチレングリコールモノメチルエーテル溶液、イーストマンコダックカンパニー製) 0.2g、および着色材として、D-11 (PCAS社製) 0.3gを、エチレングリコールモノメチルエーテル 70.0g およびメチルエチルケトン 20.0g からなる溶剤に溶かし、ネガ型感光性組成物の塗布液を調製した。

[0110] 厚さ0.30mmのアルミニウム板を水酸化ナトリウム水溶液にて脱脂し、これを2%塩酸浴中で、電解研磨処理して中心線平均粗さ(Ra) 0.55 μmの砂目板を得た。つ

いで、この砂目板を、20%硫酸浴中、電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ で陽極酸化処理して、 $2.6\text{g}/\text{m}^2$ の酸化皮膜を形成し、さらに 70°C の珪酸ナトリウム2.5%水溶液中を30秒間通過させた後、水洗乾燥し、アルミニウム支持体を得た。上記のネガ型感光性組成物の塗布液をアルミニウム支持体上にロールコーターで塗布し、 110°C で30秒間乾燥してネガ型感光性平版印刷版を得た。この時の、乾燥塗膜量は $2.0\text{g}/\text{m}^2$ であった。

[0111] 得られた直後の感光性平版印刷版を用い、近赤外線半導体レーザーを搭載した露光機(Trendsetter 3244、CREO社製、波長830nm、レーザー出力10W、回転数150rpm)にて画像露光を行った。露光後の感光性平版印刷版を、自動現像機(富士写真フイルム(株)製、PS-900N)および現像液(水700容量部、花王(株)製界面活性剤ペレックスNBL 40容量部、および珪酸カリウム14容量部の混合液)を用い、 30°C で15秒、現像処理した。得られた平版印刷版について感度および耐刷性の評価を行った。その結果を表2に示す。

[0112] (感度)

現像処理後の平版印刷版の網点について、その再現性を確認し、評価した。表2中、Aは網点の再現性が良好であることを示し、B、C、D、Eの順に網点の再現性が低下していることを示す。

[0113] (保存安定性)

保存安定性については、感光性平版印刷版を 38°C 、80%RHの条件下で1週間保存した後の現像性の変化を確認し、評価した。表2中、Aは保存安定性に優れていることを示し、B、C、D、Eの順に保存安定性が低下していることを示す。

[0114] (耐刷性)

感度の評価で使用した平版印刷版をSprint-26((株)小森製)にセットし、インキとしてred No. 2(コダックポリクロームグラフィックス(株)製)、湿し水として水98重量部、イソプロピルアルコール1重量部およびNA108W(大日本インキ化学工業(株)製)1重量部の混合液を用いて印刷を行った。30000枚の印刷が終了した時点で、画像部を観察し、画像部の摩耗の具合から評価を行った。表2中、Aは耐刷性に優れていることを示し、B、C、D、Eの順に耐刷性が低下していることを示す。

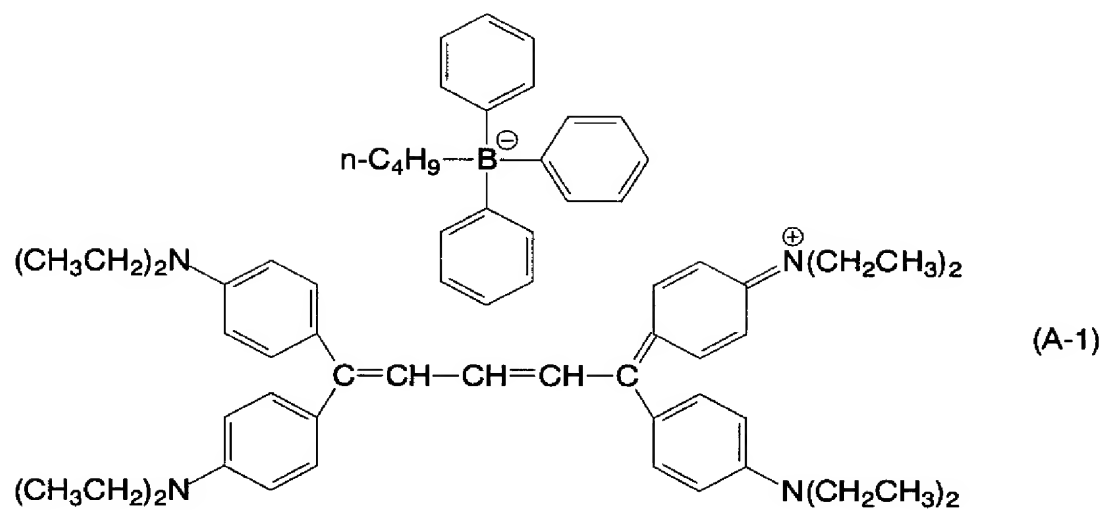
[0115] [実施例2～10、比較例1～3]

塗布液の配合を表1のように変更した以外は、実施例1と同様にしてネガ型感光性平版印刷版を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。ここで、表1中の近赤外線吸収性陽イオン染料(A-2)は下記式(A-2)に示すもの(イーストマンケミカル社製)であり、近赤外線吸収性陽イオン染料(A-3)は下記式(A-3)に示すもの(昭和電工製、IRT)であり、有機ホウ素化合物(B-2)は下記式(B-2)に示すもの(昭和電工製、NP3B)であり、オニウム塩(C-2)は上記式(7)に示すものであり、オニウム塩(C-3)は、下記式(C-3)に示すもの(和光純薬製)であり、オニウム塩(C-4)は、下記式(C-4)に示すもの(和光純薬製)であり、オニウム塩(C-5)は、下記式(C-5)に示すもの(和光純薬製)であり、オニウム塩(C-6)は、下記式(C-6)に示すもの(和光純薬製)であり、オニウム塩(C-7)は、上記式(C-7)に示すものであり、オニウム塩(C-8)は、上記式(C-8)に示すものであり、重合開始剤は、下記式(8)に示すもの(PCAS社製、TriazineB)である。

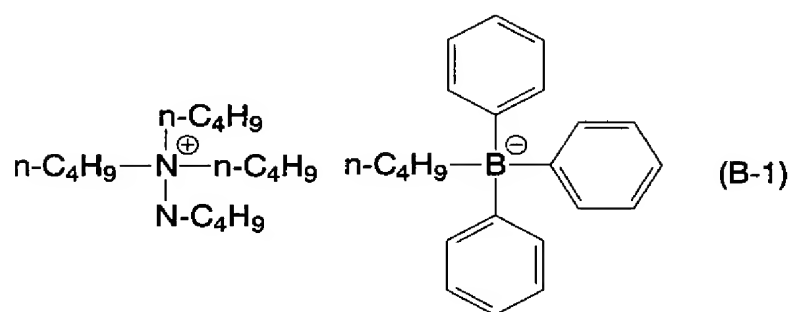
[0116] [表1]

ネガ型感光性組成物の塗布液（単位：g）	実施例										比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
近赤外線吸収性陽イオン染料(A-1)	0.3	0.3		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
近赤外線吸収性陽イオン染料(A-2)													0.3
近赤外線吸収性陽イオン染料(A-3)			0.3										
有機ホウ素化合物(B-1)	0.6		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6		0.6
有機ホウ素化合物(B-2)		0.6											
オニウム塩(C-1)	0.9	0.9	0.9									0.9	0.9
オニウム塩(C-2)				0.9									
オニウム塩(C-3)					0.9	0.45							
オニウム塩(C-4)						0.45							
オニウム塩(C-5)							0.9						
オニウム塩(C-6)								0.9					
オニウム塩(C-7)									0.9				
オニウム塩(C-8)										0.9			
ペンタエリスリトールヘキサアクリレート	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
アクリル系樹脂(E-1)	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
重合開始剤(8)												0.6	
DC190(10%溶液)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
D-11	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
エチレングリコールモノメチルエーテル	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
メチルエチルケトン	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0

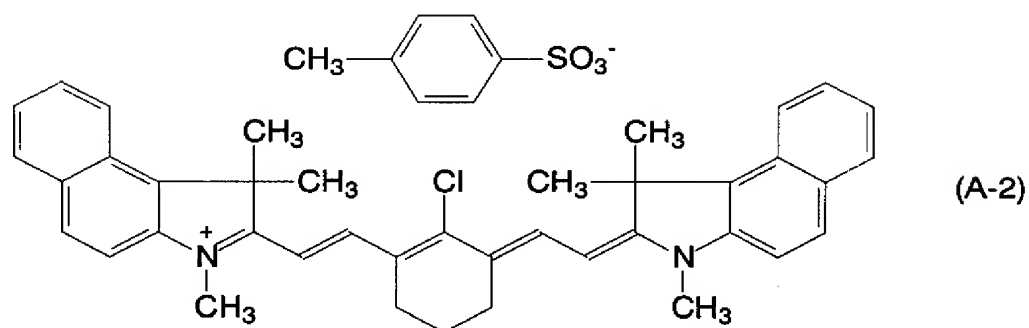
[0117] [化15]



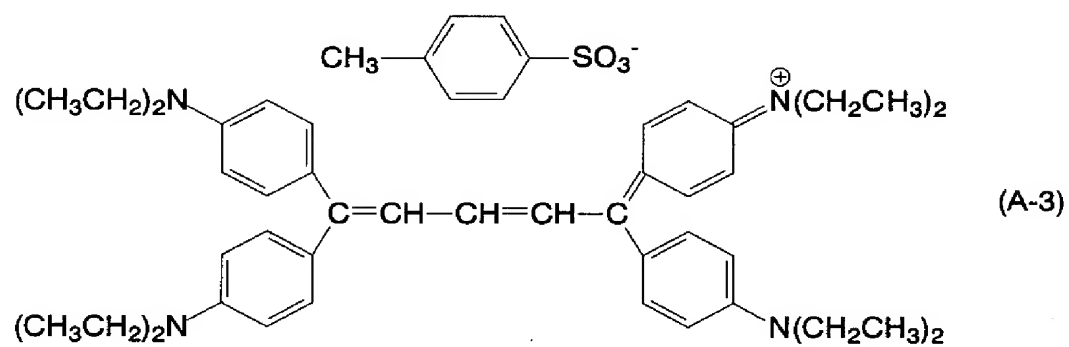
[0118] [化16]



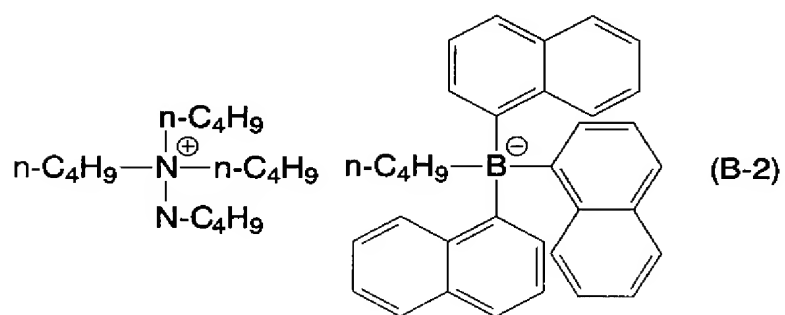
[0119] [化17]



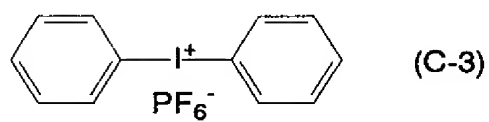
[0120] [化18]



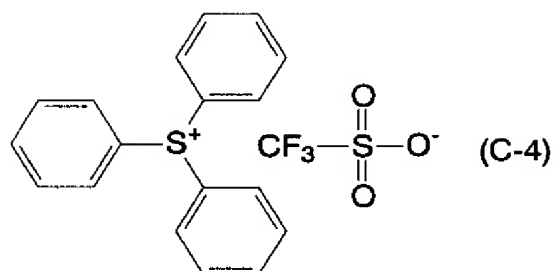
[0121] [化19]



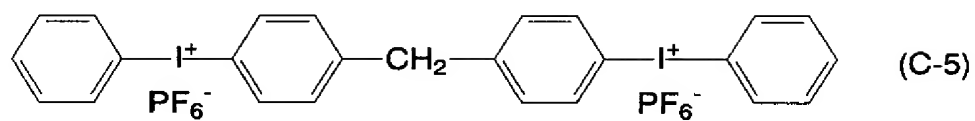
[0122] [化20]



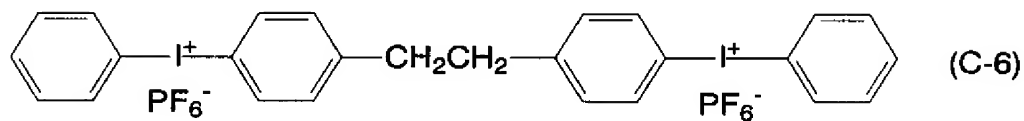
[0123] [化21]



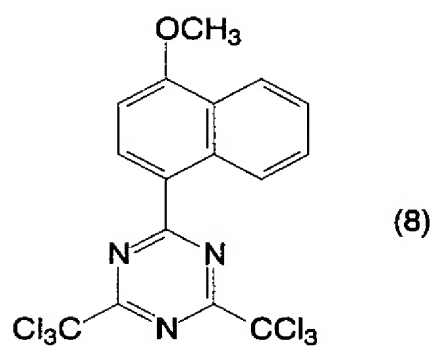
[0124] [化22]



[0125] [化23]



[0126] [化24]



[0127] [表2]

評価	実施例										比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
感度	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	E 画像を形成 できない	E 画像を形成 できない	E 画像を形成 できない
保存 安定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	評価不能	評価不能	評価不能
耐刷性	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	評価不能	評価不能	評価不能

[0128] 表2の結果から明らかなように、実施例1～10のネガ型感光性平版印刷版は、感度が高く、耐刷性、保存安定性に優れていた。一方、(C)オニウム塩を含まない比較例1、(B)有機ホウ素化合物の代わりに他の重合開始剤(トリアジン類)を用いた比較例2、ラジカル重合を開始できない、(A)赤外線吸収剤と(B)有機ホウ素化合物との組み合わせである比較例3のネガ型感光性平版印刷版は、画像を形成できず、耐刷性、保存安定性を評価できないものであった。

[0129] [実施例11～19、比較例4～5]

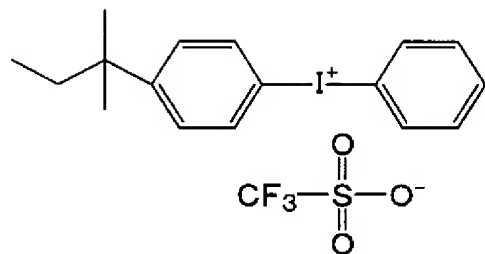
塗布液の配合を表3のように変更した以外は、実施例1と同様にしてネガ型感光性平版印刷版を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。ここで、表3中の近赤外線吸収性陽イオン染料(A-2)は比較例3で使用されたものと同一であり、オニウム塩(C-1)～(C-3)は実施例1～6で使用されたものと同一であり、オニウム塩(C-9)～(C-11)は、下記に示すもの(和光純薬製)であり、アクリル樹脂(E-3)はアリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(岐阜セラツク社製)であり、重合開始剤は、比較例2で使用されたものと同一である。

[0130] [表3]

[illegible]

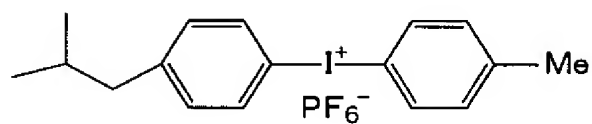
[0131] [化25]

オニウム塩 (C-9)



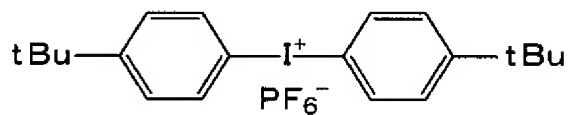
[0132] [化26]

オニウム塩 (C-10)



[0133] [化27]

オニウム塩 (C-11)



[0134] [表4]

	実施例									比較例	
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	4	5
感度	B	B	A	B	A	A	A	A	B	E	E
現像性	A	A	A	B	A	A	A	A	A	E	E
耐刷性	A	A	B	B	A	A	A	A	A	E	E
経時変化	A	A	A	A	C	A	A	C	E	E	E

[0135] <評価基準>

A:かなり良好

B:良好

C:実用レベル

D:やや不良

E:不良もしくは、評価不能

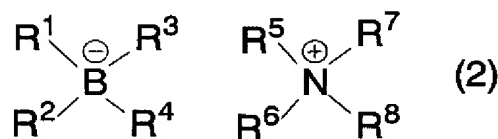
[0136] 表4の結果から明らかなように、実施例11～19のネガ型感光性平版印刷版は、感度が高く、現像性、耐刷性に優れていた。特に、異なる置換基を有する複数の芳香環を有する(C)オニウム塩を使用する実施例16及び17が優れた性能を示した。なお、アルカリ可溶性である(E)バインダー樹脂、または、芳香族カルボキシル基を有する(E)バインダー樹脂を使用する方が保存安定性に優れていた。一方、ラジカル重合を開始できない(A)赤外線吸収剤と(B)有機ホウ素化合物との組み合わせを使用する比較例4、(B)有機ホウ素化合物の代わりに他の重合開始剤(トリアジン類)を用いた比較例5のネガ型感光性平版印刷版は、画像を形成できず、耐刷性、保存安定性を評価できないものであった。

産業上の利用可能性

[0137] 本発明のネガ型感光性平版印刷版は、デジタル信号に基づいて赤外線レーザー光を照射することによってプレヒートなしに直接製版が可能であり、製版作業の簡略化を図ることができ、また、感度が高いので製版時間の短縮を図ることができ、また、耐刷性に優れているので、印刷コストの削減を図ることができる。

請求の範囲

- [1] (A) 赤外線吸収剤と、
 (B) (A) 赤外線吸収剤と併用することで重合開始剤としての機能を発現する有機ホウ素化合物と、
 (C) オニウム塩と、
 (D) 重合性の不飽和基を有する化合物と
 を含有することを特徴とするネガ型感光性組成物。
- [2] 前記(A) 赤外線吸収剤が、下記式(1)：
- $$D^+ A^- \quad (1)$$
- (式中、
 D^+ は近赤外線領域に吸収を持つ陽イオン色素を示し、
 A^- はアニオンを示す)
 で表される近赤外線吸収性陽イオン染料であることを特徴とする請求項1記載のネガ型感光性組成物。
- [3] 前記(B) 有機ホウ素化合物が、下記式(2)：
- [化1]



- (式中、
 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立してアルキル基、アリール基、アルカリール基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式基、または飽和もしくは不飽和複素環式基を示し、
 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも1つは炭素数1〜8個のアルキル基であり、
 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基、アリル基、アルカリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式基、または飽和もしくは不飽和複素環式基を示す)

で表される4級ホウ素アニオンのアンモニウム塩であることを特徴とする請求項1記載のネガ型感光性組成物。

- [4] 前記(C)オニウム塩が、分子中に S^{+} を有するオニウム塩と、分子中に I^{+} を有するオニウム塩とを組み合わせたものであることを特徴とする請求項1記載のネガ型感光性組成物。
- [5] 前記(C)オニウム塩が、1分子中に2種以上のオニウムイオン原子を有するものであることを特徴とする請求項1記載のネガ型感光性組成物。
- [6] 前記(C)オニウム塩が有するオニウムイオン原子が、 S^{+} および I^{+} であることを特徴とする請求項5記載のネガ型感光性組成物。
- [7] 前記(C)オニウム塩が、置換基を有する芳香環を有することを特徴とする請求項1記載のネガ型感光性組成物。
- [8] さらに、(E)バインダー樹脂を含有することを特徴とする請求項1記載のネガ型感光性組成物。
- [9] 前記(E)バインダー樹脂が、アルカリ可溶性樹脂であることを特徴とする請求項8記載のネガ型感光性組成物。
- [10] 前記(E)バインダー樹脂が、芳香族カルボキシル基を有する重合体からなることを特徴とする請求項8記載のネガ型感光性組成物。
- [11] 支持体と、支持体上に設けられた、請求項1ないし10のいずれか一項に記載のネガ型感光性組成物を含む感光層とを有することを特徴とするネガ型感光性平版印刷版。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/004, 7/029, 7/00, 7/033

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/004, 7/029, 7/00, 7/033

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-67406 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 11 March, 1997 (11.03.97), Claims 1, 2, 5; Par. Nos. [0008], [0031], [0032], [0037] to [0059] (Family: none)	1-3, 7-9, 11
X	JP 2000-109509 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 18 April, 2000 (18.04.00), Claims 1, 2, 5; Par. Nos. [0029], [0038] to [0055] (Family: none)	1-3, 7-9, 11
X	JP 9-96903 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 08 April, 1997 (08.04.97), Claim 1; Par. Nos. [0058], [0065], [0073], [0094], [0098] (Family: none)	1-3, 7, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 March, 2005 (10.03.05)

Date of mailing of the international search report
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019112

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-106413 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims 1, 12; Par. Nos. [0029] to [0033], [0080] to [0099] (Family: none)	1-3,7,8
X	JP 5-5988 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 January, 1993 (14.01.93), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0139], [0191] to [0199]; examples 8, 18, 28, 38 (Family: none)	1-3,7-9,11
X	JP 1-298348 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 01 December, 1989 (01.12.89), Claim 1; page 5, lower right column, line 17 to page 8, lower right column, line 1; page 16, lower right column, line 3 to page 17, upper right column, line 4; page 19, lower right column, lines 6 to 15 (Family: none)	1-3,7-9,11
X	JP 2000-112322 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 21 April, 2000 (21.04.00), Claim 1; Par. Nos. [0029], [0038], [0041], [0049] (Family: none)	1,3,7
X	JP 8-114916 A (Konica Corp.), 07 May, 1996 (07.05.96), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0054], [0094], [0101], [0102], [0106] (Family: none)	1-3,8,9,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019112

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1 to 3, 7 to 9, 11

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019112

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The matter common to the inventions according to claims 1 to 11 is a negative photosensitive composition according to claim 1.

The search has revealed that the above negative photosensitive composition according to claim 1 is disclosed in document 1: JP 9-67406 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 11 March, 1997 (11.03.97), claims 1, 2 and 5, [0008],[0031],[0032]and [0037] to [0059], and document 2: JP 2000-109509 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 18 April, 2000 (18.04.00), claims 1, 2 and 5, [0029],[0038] to [0055], and thus is not novel.

As a result, the negative photosensitive composition according to claim 1 falls within the scope of the prior art, and therefore, the above common matter (a negative photosensitive composition according to claim 1) is not a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13. 2, the second sentence.

Accordingly, there is no matter common to all the inventions according to claims 1 to 11.

Since there is no other common matter which is considered to be a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13. 2, the second sentence, no technical relationship in the meaning of PCT Rule 13 can be found among those different inventions.

Consequently, it is clear that the inventions according to claims 1 to 11 do not comply with the requirement of unity of invention.

No additional search fee is charged for the invention according to claim 2 (which specifies the infrared absorber), the invention according to claim 3 (which specifies the organic boron compound), the invention according to claim 7 (wherein the onium salt has a substituted aromatic ring), and inventions according to claims 9 and 10 (which further comprises a binder resin and wherein the binder resin is alkali-soluble), since those inventions fall within the scope of the above documents 1 and 2 and thus the search with respect to those inventions has been carried out with ease.

In conclusion, the present application describes four inventions being classified into:

the inventions according to claims 1 to 3, 7 to 9, and 11,

the invention according to claim 4 (wherein the onium salt is a combined onium salt),

the inventions according to claims 5 and 6 (wherein the onium salt has two or more types of onium ion atoms in one molecule thereof), and

the invention according to claim 10 (wherein the binder comprises a polymer having an aromatic carboxyl group).

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F 7/004, 7/029, 7/00, 7/033

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F 7/004, 7/029, 7/00, 7/033

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 9-67406 A (凸版印刷株式会社) 1997. 03. 11, 請求項1, 2, 5, [0008], [0031], [0032], [0037]-[0059] (ファミリーなし)	1-3, 7-9, 11
X	J P 2000-109509 A (凸版印刷株式会社) 2000. 04. 18, 請求項1, 2, 5, [0029], [0038]-[0055] (ファミリーなし)	1-3, 7-9, 11
X	J P 9-96903 A (凸版印刷株式会社) 1997. 04. 08, 請求項1, [0058], [0065], [0073], [0094],	1-3, 7, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 03. 2005

国際調査報告の発送日

22. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2H

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	[0098] (ファミリーなし)	
X	J P 11-106413 A (昭和電工株式会社) 1999. 04. 20, 請求項1, 12, [0029]-[0033], [0080]-[0099] (ファミリーなし)	1-3, 7, 8
X	J P 5-5988 A (富士写真フイルム株式会社) 1993. 01. 14, 請求項1, [0001], [0139], [0191]-[0199] 実施例8, 18, 28, 38 (ファミリーなし)	1-3, 7-9, 11
X	J P 1-298348 A (富士写真フイルム株式会社) 1989. 12. 01, 請求項1、第5頁右下欄第17行-第8頁 右下欄第1行、第16頁右下欄第3行-第17頁右上欄第4行、第 19頁右下欄第6~15行 (ファミリーなし)	1-3, 7-9, 11
X	J P 2000-112322 A (凸版印刷株式会社) 2000. 04. 21, 請求項1, [0029], [0038], [0041], [0049] (ファミリーなし)	1, 3, 7
X	J P 8-114916 A (コニカ株式会社) 1996. 05. 07, 請求項1-3, [0054], [0094], [0101], [0102], [0106] (ファミリーなし)	1-3, 8, 9, 11

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 1-3, 7-9, 11

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲1-11に係る発明の共通の事項は、請求の範囲1記載のネガ型感光性組成物である。

しかしながら、調査の結果、この請求の範囲1記載のネガ型感光性組成物は、文献1；JP 9-67406 A（凸版印刷株式会社）1997.03.11，請求項1,2,5、[0008]，[0031]，[0032]，[0037]-[0059]、文献2；JP 2000-109509 A（凸版印刷株式会社）2000.04.18，請求項1,2,5、[0029]，[0038]-[0055]

に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、請求の範囲1記載のネガ型感光性組成物は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項（請求の範囲1記載のネガ型感光性組成物）は特別な技術的特徴ではない。

それ故、請求の範囲1-11に係る発明全てに共通の事項はない。

PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

よって、請求の範囲1-11に係る発明は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

ここで、請求の範囲2に記載された発明（赤外線吸収剤を特定したもの）、請求の範囲3に記載された発明（有機ホウ素化合物を特定したもの）、請求の範囲7に記載された発明（オニウム塩が、置換基を有する芳香環を有するもの）、請求の範囲9、10に記載された発明（さらに、バインダー樹脂を含有するもの、バインダー樹脂がアルカリ可溶性樹脂であるもの）に関しては、上記文献1、2に記載された範囲内であって、容易に調査し得たものであるから、これらの発明に関しては、手数料の納付を請求しない。

よって、

請求の範囲1-3，7-9，11に記載された発明

請求の範囲4に記載された発明（オニウム塩が、組み合わせたもの），

請求の範囲5，6に記載された発明（オニウム塩が、1分子中に2種以上のオニウムイオン原子を有するもの）、

請求の範囲10に記載された発明（バインダーが、芳香族カルボキシル基を有する重合体からなるもの）

の4つの発明が記載されている。